

(5)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(2)

Int. Cl.:

C 08 g, 1/24

Deutsche Kl.: 39 b5, 1/24

Erstes Inventor

(10)

(11)

(21)

(22)

(31)

Offenlegungsschrift 1795 028

Aktenzeichen: P 17 95 028.6

Anmeldetag: 31. Juli 1968

Offenlegungstag: 26. Januar 1972

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(31)

Datum:

1. August 1967

(32)

Land:

Italien

(33)

Aktenzeichen:

19065 A-67

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zum Stabilisieren von Polyoxymethylenen

(61)

Zusatz zu:

—

(62)

Ausscheidung aus:

—

(71)

Anmelder:

Societa Italiana Resine S. p. A., Mailand (Italien)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Jung, E., Dipl.-Chem. Dr. phil.; Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt:

Ackermann, Jacob; Ferre, Franco; Anessi, Giorgio; Mailand (Italien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 11. 3. 1970

DT 1795 028

BEST AVAILABLE COPY

DR. ELISABETH JUNG, DR. VOLKER VOSSIUS, DIPLO.-ING. GERHARD COLDEWEY

PATENTANWALTE

1795028

8 MÜNCHEN 23 · SIEGESSTRASSE 28 · TELEFON 345067 · TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN

31. Juli 1968

D 498 Pi-KE

SOCIETA' ITALIANA RESINE S.p.A.

Mailand, Italien

"Verfahren zum Stabilisieren von Polyoxymethylenen"

Priorität: 1. August 1967, Italien

Anmelde-Nr.: 19 065-A/67

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Stabilisieren hochpolymerer Polyoxyethylene durch chemische Umsetzung der Endgruppen der Makromoleküle.

Insbesondere betrifft die Erfindung die Herstellung von Polyoxyethylenen mit einer hinreichend hohen thermischen und chemischen Stabilität, um sie durch Extrudieren oder Spritzgiessen zu thermoplastischen Produkten oder zu Filmen oder Fasern verarbeiten zu können, mittels eines verbesserten Verfahrens zum Blockieren, insbesondere Verestern, der Endgruppen der Polymermoleküle. Es ist bekannt, dass rohe Polymere mit hohem Molekulargewicht, die durch Polymerisieren oder Mischpolymerisieren von Formaldehyd oder seinem zyklischen Trimeren in jedem Polymermolekül mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, durch die das Produkt thermisch

109884/1465

BAD ORIGINAL

instabil wird.

Um die Depolymerisierung dieser Produkte zu verhindern, werden diese endständigen Hydroxylgruppen durch Gruppen ersetzt, die thermisch stabiler sind, z.B. Ester- oder Äthergruppen.

Die von Staudinger im Jahr 1925 beschriebene Veresterung von Polyoxymethylenen mit Essigsäureanhydrid ist eines der besten der für diesen Zweck bekannten Verfahren.

Zur Veresterung der endständigen Hydroxylgruppen von Polyoxymethylenen wurden auch bereits andere Anhydride vorgeschlagen, z.B. die Anhydride der Propion-, Butter-, Pentan- und Hexansäure, die entweder einzeln oder im Gemisch für diesen Zweck verwendet werden können. Die Veresterung wird in der Regel in Anwesenheit bestimmter Stoffe ausgeführt, durch die die Reaktion beschleunigt oder die Makromoleküllketten gegen Dissoziation geschützt werden kann.

Staudinger hat auch schon beschrieben, dass es mit Hilfe basischer Verbindungen, wie beispielsweise Pyridin, möglich ist, die Veresterungsreaktion zu beschleunigen und dadurch die Ausbeute an veresterten Polymeren zu verbessern. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise tertiäre Amine und die Salze von Carbonsäuren, wobei letztere bereits in kleineren Mengen wirksam sind, als die von Staudinger vorgeschlagenen Verbindungen.

Geeignete Verbindungen zum Schutz der Makromoleküllketten gegen Dissoziation oder zur Regelung der Kettenlänge dieser

109884/1465

BAD ORIGINAL HO GAB

Moleküle, wie Triorganophosphine, -stibine, -arsine, wurden bereits in einer früheren Anmeldung der Anmelderin beschrieben.

Bei den herkömmlichen Verfahren zur Veresterung der endständigen Hydroxylgruppen von Polyoxymethylenen durch Umsetzung mit Carbonsäureanhydriden, insbesondere dem Anhydrid der Essigsäure, werden Temperaturen von über etwa 120°C, vorsugsweise bei Temperaturen, bei denen das Polymere vollständig im Veresterungsmittel gelöst ist, durchgeführt, da die Veresterungsreaktion beim Arbeiten in einem homogenen flüssigen Medium leichter vollständig abläuft. Polyoxymethylene neigen jedoch unter den bei der Veresterungsreaktion herrschenden Bedingungen dazu, sich zu zersetzen und von den endständigen Gruppen freien monomeren Formaldehyd abzuspalten, wobei diese Reaktion mit steigender Temperatur immer mehr begünstigt wird und stärker auftritt.

Die Zersetzung wird überdies durch die Carbonsäure, die als aus dem Anhydrid stammende Verunreinigung vorhanden ist, durch Umsetzung des Anhydrids mit dem bei der Veresterung freiwerdenden Reaktionswasser oder durch Zersetzung des Anhydrids gebildet wird, stark beschleunigt.

Selbst wenn man die Veresterung in Anwesenheit eines Beschleunigers durchführt und/oder in einem Temperaturbereich arbeitet, in dem das Verhältnis der Veresterungsgeschwindigkeit zur Zersetzungsgeschwindigkeit günstiger ist, kann die Zersetzung des Polyoxymethylen durch Abspaltung von monomerem Formaldehyd nur verringert aber nicht vollständig ver-

109884/1465

BAD ORIGINAL

hindert werden.

Der Hauptnachteil dieser Zersetzung besteht darin, dass der freiwerdende monomere Formaldehyd in der flüssigen Phase mit dem Anhydrid der Carbonsäure reagiert, wobei unerwünschte Nebenprodukte entstehen.

Beispielsweise bildet sich bei der Verwendung von Essigsäureanhydrid als Veresterungsmittel in der Hauptsache das Diacetat des Methylenglykols als Nebenprodukt.

Bei einer Versuchsreihe wurde festgestellt, dass der bei der Zersetzung des Polyoxymethylen freierwerdende Formaldehyd zu etwa 70 bis 95 % mit Essigsäureanhydrid zu Methylenglykoldiacetat reagiert.

Die Umsetzungsprodukte aus Formaldehyd und dem Säureanhydrid können als inerte Stoffe angesehen werden, da ihre Fähigkeit zur Esterbildung weitaus geringer ist als diejenige des eingesetzten Säureanhydrids.

Die Veresterung von Polyoxymethylenen ist demgemäß aufgrund der Verluste an Veresterungsmittel infolge der Bildung beträchtlicher Mengen von Nebenprodukten vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen nicht besonders günstig, wozu noch die Notwendigkeit kommt, die Nebenprodukte abzutrennen, wodurch das Verfahren weiter kompliziert wird.

Es wurde nun gefunden, dass beim Verestern von Polyoxymethylenen mit Carbonsäureanhydriden durch Umsetzung in einer flüssigen Phase und in einem homogenen oder heterogenen Me-

109884 / 1465

BAD ORIGINAL

dium die Bildung unerwünschter Nebenprodukte im wesentlichen vermieden werden kann, wenn die Konzentration an monomerem Formaldehyd in der Dampfphase, die mit der flüssigen Phase des Reaktionsmediums im Verdampfungsgleichgewicht steht, innerhalb bestimmter Werte gehalten wird.

Insbesondere wurde gefunden, dass die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, nämlich die Bildung von Nebenprodukten bei der Veresterung von Polyoxymethylenen mit Carbonsäureanhydriden weitestgehend zu verhindern, dadurch gelöst werden kann, dass man in der mit der flüssigen Phase des Reaktionsgemisches im Verdampfungsgleichgewicht stehenden Dampfphase die Konzentration an monomerem Formaldehyd zwischen 1 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dämpfe, hält. Vorzugsweise wird die Formaldehydkonzentration zwischen 1 und 20 Gew.-% gehalten. Für die Zwecke der Erfindung ist jede Massnahme geeignet, die es gestattet, die Veresterungsreaktion der Polyoxymethylene in der vorstehend beschriebenen Weise auszuführen.

Zu diesem Zweck kann man die Reaktionsbedingungen so wählen, dass die Zusammensetzung der Dampfphase in jedem Stadium der Umsetzung innerhalb der gewünschten Werte liegt, wenn das Reaktionsgemisch ständig am Sieden gehalten wird.

Weiterhin ist es im Rahmen der erfindungsgemäßen Arbeitsweise möglich, ein unter Veresterungsbedingungen inertes Gas durch das Reaktionsgemisch zu leiten, um die vorstehend genannte Zusammensetzung der Dampfphase aufrechtzuerhalten. In diesem speziellen Fall besteht die Dampfphase im wesentlichen aus dem inerten Gas und monomerem Formaldehyd.

109884 / 1465

BAD ORIGINAL

Es sei angemerkt, dass das Reaktionsgemisch auch dann am Sieden gehalten werden kann, wenn ein Strom von inertem Gas angewendet wird, vorausgesetzt, dass dabei die Formaldehydkonzentration in der Dampfphase innerhalb der vorstehend genannten Grenzwerte bleibt.

Schliesslich kann man dem Reaktionsgemisch eine flüssige Verbindung zumischen, die unter den gegebenen Verfahrensbedingungen niedriger siedet als das als Veresterungsmittel verwendete Carbonsäureanhydrid, so dass die Dampfphase im wesentlichen durch das Verdampfen dieser Verbindung erzeugt wird. Auch in diesem Fall muss die Formaldehydkonzentration in der Dampfphase natürlich innerhalb der vorstehend angegebenen Grenzen liegen.

Durch die Entfernung des monomeren Formaldehyds aus der flüssigen Phase mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der er durch die Zersetzungreaktion gebildet wird, kann man die Bildung unerwünschter Nebenprodukte im wesentlichen verhindern. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung des Formaldehyds mit dem Carbonsäureanhydrid in der Gasphase weitaus geringer ist als in der flüssigen Phase, obwohl sich diese Beobachtung nicht in befriedigender Weise vollständig erklären lässt.

Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens können in jedem Fall stabilisierte Polyoxymethylene auf einfache und wirtschaftliche Weise hergestellt und die Nachteile bekannter Verfahren vermieden werden.

109884/1465

JAVIERO GAS
BAD ORIGINAL

Die Veresterung der Polyoxymethylene kann entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Das zu stabilisierende Polymere wird dabei vorzugsweise in dem jeweiligen Veresterungsmittel in Lösung gehalten, das gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung aus Essigsäureanhydrid besteht.

Das Gewichtsverhältnis von Carbonsäureanhydrid zu Polymeren kann innerhalb weiter Grenzen schwanken und beispielsweise zwischen 1 : 3 bis 30 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 15 : 1 liegen.

Die Veresterung kann gewünschtenfalls in Anwesenheit eines flüssigen Verdünnungsmittels, vorzugsweise eines organischen Lösungsmittels, durchgeführt werden, das unter den herrschenden Reaktionsbedingungen inert ist und einen Siedepunkt besitzt, der gleich oder niedriger ist als der Siedepunkt des verwendeten Carbonsäureanhydrids, oder in Anwesenheit von Lösungsmitteln, die mit der im Reaktionsgemisch vorhandenen oder gebildeten Säure azeotrope Gemische bilden, vorausgesetzt, dass das azeotrope Gemisch niedriger siedet als das als Veresterungsmittel angewandte Carbonsäureanhydrid.

Beispiele von für die Zwecke der Erfindung geeigneten Lösungsmitteln sind Xylol, Toluol, Heptan, Äthylbenzyl, Essigsäurebutylester und Chlorbenzol.

Die Umsetzung kann in Anwesenheit basischer Veresterungskatalysatoren, wie tertiären Aminen oder Pyridin, oder in Anwesenheit von Carbonsäuresalzen durchgeführt werden.

109884 / 1465

BAD ORIGINAL

Auch die weiter oben beschriebenen Kettenstabilisatoren können verwendet werden, um die Bildung von Polymeren mit zu niedrigem Molekulargewicht zu vermeiden.

Die Veresterung der Polyoxymethylene kann bei Temperaturen zwischen 80 und 180°C durchgeführt werden. Vorzugsweise wird bei Temperaturen zwischen 135 und 165°C gearbeitet, da in diesem Temperaturbereich die Verhältnisse von Veresterungsgeschwindigkeit zu Zersetzungsgeschwindigkeit besonders günstig liegen.

Es können zwar auch Konzentrationen angewendet werden, die ausserhalb der angegebenen Grenzen liegen, jedoch nimmt dadurch die Bildung von Nebenprodukten zu. Außerdem steigt dadurch die Wärmemenge stark an, die erforderlich ist, um das Reaktionsgemisch unter Rückfluss am Sieden zu halten. In der Praxis werden die vom siedenden Reaktionsgemisch entwickelten Dämpfe kondensiert, und zwar vorzugsweise bei einer Temperatur, bei der die Polymerisation des monomeren Formaldehyds vermieden wird, und das Carbonsäureanhydrid in das Reaktionsmedium zurückgeführt.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Dämpfe fraktioniert, um die Carbonsäure die entweder im Reaktionsgemisch von Anfang an vorhanden ist oder sich aus dem bei der Veresterung freiwerdenden Reaktionswasser oder durch Zersetzung des Anhydrids bildet, kontinuierlich aus der Dampfphase zu entfernen.

109884 / 1465

BAD ORIGINAL GAE

Durch die Abtrennung der Säure kann die vorstehend beschriebene Zersetzung von Polyoxymethylen in Grenzen gehalten werden.

Beispiel 1

50 g rohes Polyoxymethylen mit einem Gehalt von 0,21 % endständigen CH_2OH -Gruppen wird mit 350 ml eines Veresterungsmittels gemischt, das aus einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid und Toluol im Gewichtsverhältnis 5 : 1 besteht und 0,015 Gew.-% Natriumacetat als Katalysator enthält. Als Reaktionsgefäß dient ein Glassautoklav, der mit einem Ölheizmantel, einem Ankerrührer, einem Thermometer, einem Manometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist. Das Reaktionsgefäß wird zunächst mit 50 ml des vorstehend erwähnten Veresterungsmittels beschickt, worauf der Inhalt zum Sieden erhitzt wird, wobei man einen Druck von $1,52 \text{ kp/cm}^2$ aufrechterhält. Dann wird das Gemisch aus Polymerem und Veresterungsmittel im Laufe von 15 Minuten mittels einer Kolbenpumpe in das Reaktionsgefäß eingespeist. Die Wärmezufuhr wird so eingeregelt, dass der Reaktionsgefäßinhalt bei einem Rückfluss von mindestens 5 ml/Min. ständig siedet. Die Formaldehydkonzentration in der Dampfphase beträgt 5 Gew.-%. Nach beendeter Einspeisung des Gemisches aus Polyoxymethylen und Reagens wird die Umsetzung weitere 25 Min. unter den gleichen Bedingungen fortgesetzt.

Die Temperatur im Reaktionsgefäß liegt bei 141°C , wobei das Polymere im Veresterungsmittel suspendiert bleibt. Anschließend wird das Gemisch abgekühlt und filtriert. Das dabei er-

109884/1465

BAD ORIGINAL

haltene Polymere wird mit Toluol, Aceton und schliesslich mit Wasser gewaschen. Das gebildete Methylenglykoldiacetat wird im Filtrat vor der Zugabe des Acetons analytisch bestimmt.

Die bei diesem Versuch erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle I in der Spalte a) aufgeführt.

Zum Vergleich wird auf analoge Weise eine weitere Verestierung durchgeführt. Abweichend von Versuch a) wird jedoch ein Druck von $2,5 \text{ kp/cm}^2$ im Reaktionsgefäß angewendet und die Wärmezufuhr so eingeregelt, dass die Temperatur im Reaktor wie beim ersten Versuch bei 141°C gehalten wird. Das Reaktionsgemisch siedet somit nicht. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in der Tabelle I in der Spalte b) aufgeführt.

Tabelle I

	Versuch	
	a)	b)
Verhältnis von Rückfluss/monomeren Formaldehyd ratio	20	0,5
Polymerausbeute, g	45,5	44,5
Bebenprodukt, g (Methylenglykoldiacetat)	1,7	19,8
CH_2OH -Gruppengehalt des stabilisierten Polymeren, %	0,02	0,02

109884/1465

Dokument aus
BAD ORIGINAL

Beispiel 2

Versuch 1

Rohes Polyoxyethylen, das durch Polymerisieren von reinem monomeren Formaldehyd mit 2 Tpm Calciumcaprolactam als Katalysator hergestellt wurde, wird kontinuierlich verestert. Die Intrinsic-Viskosität des rohen Polymeren (bestimmt bei 60°C in p-Chlorphenol mit einem Gehalt von 2 % alpha-Pinen) beträgt 1,78.

Die Vorrichtung zur Durchführung der Veresterung besteht aus einem Rührkolben, der das Gemisch aus rohem Polymeren und Veresterungsmittel enthält, einer Kolbenpumpe zum Einspeisen dieses Gemisches in das Reaktionsgefäß, einem Glasautoklaven (Reaktionsgefäß), wie es im Beispiel 1 beschrieben wurde, einem mit einem Heizmantel ausgerüsteten Verbindungsrohr, durch das der Inhalt des Reaktionsgefäßes vom Boden abgezogen und in eine Fällvorrichtung überführt wird, und schliesslich eine Vorrichtung zum Filtrieren, Waschen und Trocknen des stabilisierten Polymeren.

Das Reaktionsgefäß ist mit einer 90 cm hohen Rektifizierkolonne mit einem Durchmesser von 3 cm ausgerüstet, an deren Kopf ein Kondensator vorgesehen ist. Weiterhin sind Vorrichtungen zum Abnehmen nicht kondensierbarer Gase und zum Abziehen des verflüssigten Kondensatorinhalts vorgesehen. Dadurch ist es möglich, kontinuierlich freie Säure aus dem Reaktor abzuziehen, die sich entweder während der Veresterung bildet oder bereits im Veresterungsmittel enthalten war.

109884/1465

BAD ORIGINAL

Das Veresterungsmittel besteht aus einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid, Äthylbenzol und N-Dimethylcyclohexylamin in einem Gewichtsverhältnis von 2:1:0,001. Das Essigsäureanhydrid enthält 0,3 Gew.-% freie Essigsäure. Es wird eine Suspension des Polymeren im Veresterungsmittel hergestellt, die 108 g Polymeres pro Liter enthält. Diese Suspension wird mit einer Geschwindigkeit von 80 ml pro Min. in das Reaktionsgefäß eingespeist. Der Druck im Reaktionsgefäß wird so eingestellt, dass die Temperatur bei 154 bis 156°C liegt. Die Wärmezufuhr wird so geregelt, dass man eine Gesamtrückflussgeschwindigkeit von 16 bis 18 ml pro Min. erhält. Die Formaldehydkonzentration in der Dampfphase beträgt 2,5 Gew.-%.

Im Reaktionsgefäß und im Verbindungsrohr zwischen Reaktionsgefäß und Fällvorrichtung liegt das Polymere in gelöster Form vor.

Das Reaktionsgefäß und das Verbindungsrohr enthalten 500 bis 700 ml bzw. 400 ml Polymerlösung.

In der Fällvorrichtung wird das veresterte Polymere durch Kühlen ausgefällt. Die Suspension wird filtriert und das Polymere mit Äthylbenzol gewaschen und unter verminderter Druck bei 100°C getrocknet.

Im Filtrat wird das Methylenglycoldiacetat quantitativ bestimmt.

Die Intrinsic-Viskosität des stabilisierten Polymeren beträgt 1,68. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in der

109884/1465

AMERICAN GAS
BAD ORIGINAL

Tabelle II in der Spalte "Versuch 1" aufgeführt.

Versuch 2

Zum Vergleich wird in der für den Versuch 1 verwendeten Vorrichtung eine gleich der bei diesem Versuch verwendeten Suspension zusammengesetzte Polymersuspension auf analoge Weise verestert, wobei jedoch abweichend davon der Druck im Reaktionsgefäß um etwa $0,6 \text{ kp/cm}^2$ höher gewählt und gleichzeitig die Wärmezufuhr verringert wird, so dass die Temperatur im Reaktor zwischen 154 bis 156°C liegt, d.h. auf dem gleichen Wert wie bei Versuch 1. Bei diesem Vergleichsversuch siedet das Reaktionsgemisch also nicht. Die Intrinsic-Viskosität des stabilisierten Polymeren beträgt 1.65.

Die bei diesem Vergleichsversuch erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle II in der Spalte "Versuch 2" aufgeführt.

109884/1465

BAD ORIGINAL

Tabelle II

	Versuch 1	Versuch 2 (Vergleich)
Ausbeute an stabilisiertem Polymeren, %	96	88
Zunahme der Essigsäurekonzentration im Reaktionsgefäß, %	0,05	0,5
Methylenenglykoldiacetatbildung, (kg/kg stabilisiertes Produkt)	0,022	0,43
Als wässriger Formaldehyd gewonnener monomerer Formaldehyd (kg CH ₂ O/kg stabilisiertes Produkt)	0,03	0,015
Thermische Zersetzung K ₂₂₀ (% min)	0,02	0,03

Der Ausdruck K₂₂₀ bedeutet die Konstante der thermischen Zersetzung bei 220°C in einer inerten Atmosphäre.

109884 / 1465

BAD ORIGINAL

Patentansprüche

1. Verfahren zum Stabilisieren von rohem Polyoxymethylen durch Umsetzung der endständigen Hydroxylgruppen der Makromoleküle mit Carbonsäureanhydriden in einem homogenen oder heterogenen Medium, dadurch gekennzeichnet, dass man in der mit der flüssigen Phase des Reaktionsgemisches im Verdampfungsgleichgewicht stehenden Dampfphase die Konzentration an monomerem Formaldehyd zwischen 1 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dämpfe, hält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass während der Veresterung des rohen Polyoxymethylens die Konzentration des monomeren Formaldehyds in der Dampfphase dadurch zwischen 1 und 50 Gew.-% gehalten wird, dass man das flüssige Reaktionsgemisch am Sieden hält, indem man die Temperatur und den Druck entsprechend einstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des monomeren Formaldehyds in der Dampfphase dadurch auf einem Wert von 1 bis 50 Gew.-% gehalten wird, dass man ein unter den herrschenden Reaktionsbedingungen inertes Gas durch das Reaktionsgemisch strömen lässt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Aufrechterhaltung einer Konzentration an monomerem Formaldehyd von 1 bis 50 Gew.-% in der

109884/1465

BAD ORIGINAL

Dampfphase das Reaktionsgemisch während der Veresterungsreaktion am Sieden gehalten wird, und dass man gleichzeitig ein unter Reaktionsbedingungen inertes Gas durch das Reaktionsgemisch strömen lässt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration an monomerem Formaldehyd in der Dampfphase dadurch auf einem Wert zwischen 1 und 50 Gew.-% gehalten wird, dass man die Veresterung des rohen Polyoxymethylen in Anwesenheit eines Lösungsmittels durchführt, das unter den herrschenden Reaktionsbedingungen siedet und inert ist, und das entweder einen niedrigeren Siedepunkt besitzt als das zum Verestern verwendete Carbonsäureanhydrid oder mit dem diesem Anhydrid entsprechenden freien Carbonsäure ein azeotropes Gemisch bildet, das tiefer siedet als das Carbonsäureanhydrid.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Carbonsäureanhydrid, vorzugsweise Essigsäureanhydrid, in einem Gewichtsverhältnis zu Polyoxymethylen von 1 : 3 bis 30 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 15 : 1, angewendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Veresterung bei einer Temperatur von 80 bis 180°C, vorzugsweise 135 bis 165°C durchgeführt wird.

109884 / 1465

BAD ORIGINAL

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, da -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die aus dem
Reaktionsgemisch entweichenden Dämpfe fraktioniert werden,
um kontinuierlich die darin enthaltene Carbonsäure abzu-
trennen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, da -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Ver-
esterung des rohen Polyoxymethylens in Anwesenheit an sich
bekannter Veresterungskatalysatoren, insbesondere eines
tertiären Amins, von Pyridin oder eines Carbonsäuresalzes
und/oder in Anwesenheit eines an sich bekannten Polyoxy-
methylenkettenstabilisators, insbesondere eines Triorgano-
phosphins, -stibins oder -arsins, durchgeführt wird.

109884 / 1465

1795028A1_L

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)